

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2830685 C3

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:
㉖ Bekanntmachungstag:
㉗ Veröffentlichungstag:

P 28 30 685.6-43
12. 7. 78
15. 2. 79
4. 12. 80
18. 3. 82

⑤① Int. Cl. 3:
D 01 F 2/00
C 08 L 1/02

06 1767 corresponds to:
US 4,144,080
4,246,221
4,416,698

㉙ Unionspriorität: ㉚ ㉛ ㉜
26.07.77 US 819082

㉝ Patentinhaber:
Akzona Inc., 28802 Asheville, N.C., US

㉞ Vertreter:
Oedekoven, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

㉟ Erfinder:
McCorsley III, Clarence Curtis, Asheville, N.C., US

㊱ Entgegenhaltungen:
CH 1 94 638
CH 1 91 822
US 34 47 939
US 21 79 181

㊲ Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Lösungen von Cellulose in einem tertiären Aminoxyd

DE 2830685 C3

DE 2830685 C3

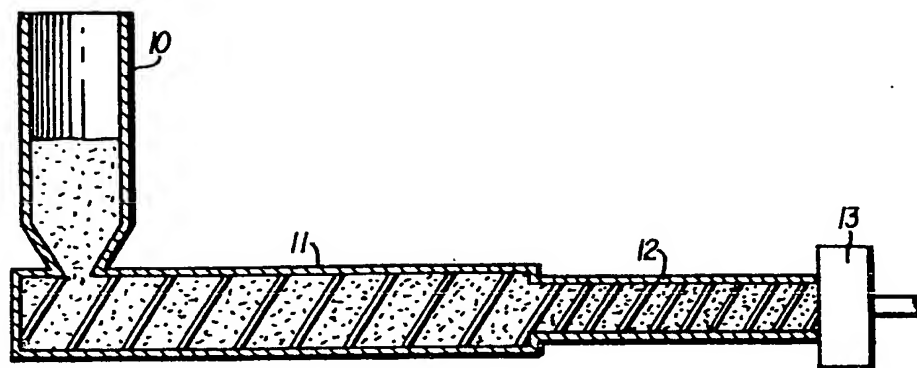


FIG. 1

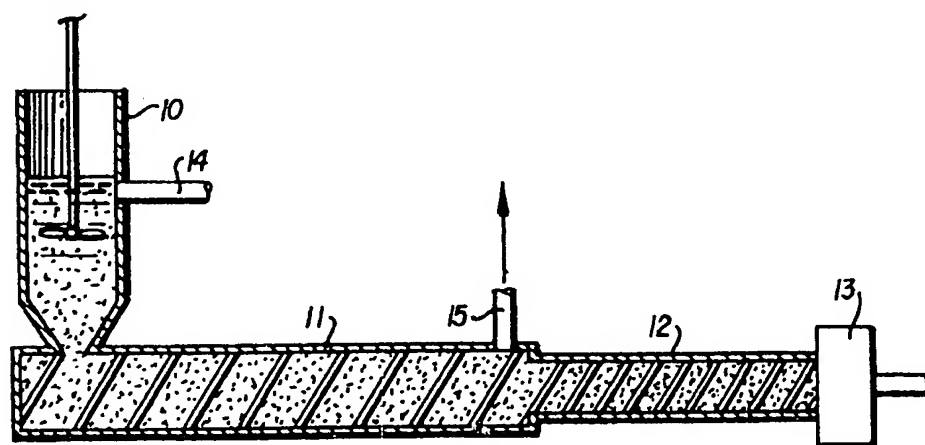


FIG. 2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Filmen, aus Cellulose, bei dem die Cellulose in einem tertiären Aminoxyd unter Erwärmung in Lösung gebracht und die gebildete Lösung extrudiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Einlösungbringen der Cellulose direkt in einem Extruder erfolgt und die gebildete Lösung anschließend daraus extrudiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Aminoxyd, in dem die Cellulose in Lösung gebracht wird, zusätzlich ein mit dem Aminoxyd mischbares Cellulose nicht lösendes Verdünnungsmittel enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulose nicht lösende Verdünnungsmittel Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und einem organischen, mit Wasser und dem Aminoxyd mischbaren Cellulose nicht lösenden Verdünnungsmittel ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose, bevor sie in dem Extruder in Lösung gebracht wird, mit tertiärem Aminoxyd und Wasser imprägniert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose, die in dem Extruder in Lösung gebracht wird, eine feste Lösung darstellt aus Cellulose in einem Lösungsmittelgemisch aus tertiärem Aminoxyd und dem Cellulose nicht lösenden Verdünnungsmittel.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose und das tertiäre Aminoxyd unmittelbar in den Extruder gegeben werden.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Einlösungbringen der Cellulose in dem Extruder unter zusätzlicher Einwirkung von Druck- und Scherkräften erfolgt.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Filmen, aus Cellulose, bei dem die Cellulose in einem tertiären Aminoxyd unter Erwärmung in Lösung gebracht und die gebildete Lösung extrudiert, d. h. ausgeformt, und dann ausgefällt wird zu einem Erzeugnis auf Cellulosebasis, beispielsweise einer endlosen Faser.

Ein Verfahren zum Lösen von Cellulose in einem tertiären Aminoxyd ist aus der US-PS 21 79 181 (= CH-PS 1 94 638) bekannt. Danach werden 7 bis 10 Gew.-% Cellulose in 93 bis 90 Gew.-% tertiärem Aminoxyd gelöst, um eine viskose Flüssigkeit zu bilden, aus der die Cellulose ausgefällt werden kann durch Einbringen oder Verspinnen der Flüssigkeit in Wasser, Alkohol oder einer verdünnten Säure. Das tertiäre Aminoxyd zur Durchführung dieses bekannten Verfahrens enthält bis zu 14 Kohlenstoffatome und kann ein Oxyd eines Trialkylamins oder eines tertiären alkylcycloaliphatischen Amins sein. Nachteilig bei der erhaltenen Lösung ist der geringe Feststoffgehalt, die hohe Viskosität sowie die Tatsache, daß die Cellulose einem Abbau unterliegt, wenn sie in dem tertiären Aminoxyd gelöst ist.

Ein weiteres Verfahren zum Auflösen von Cellulose in einem tertiären Aminoxyd ist aus der US-PS 34 47 939 bekannt. Ein monocyclisches N-Methylamin-N-Oxyd, wie N-Methylmorpholin-N-Oxyd, wird dabei als Lösungsmittel benutzt. Die erhaltenen Lösungen können verwendet werden, um die Oberfläche eines Materials aufzulösen, um eine Klebstoffschicht zu bilden, oder es kann zu einem Film vergossen werden. Die Lösungen weisen die gleichen Nachteile auf wie jene, die nach der US-PS 21 79 181 hergestellt sind.

Bei dem Verfahren, das aus der US-PS 35 08 941 bekannt ist, werden mindestens zwei verschiedene Polymere in einer monocyclischen N-Methylamin-N-Oxyd-Verbindung gelöst und zusammen zu einem Copolymeren mit Zufallsverteilung ausgefällt. Ein Verdünnungsmittel, wie Dimethylsulfoxyd, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan, kann zu der Lösung zugegeben werden, um deren Viskosität herabzusetzen. Die Lösungen können zu Filmen vergossen oder zu Fäden geformt werden. Wie in den Beispielen dieser Patentschrift angegeben, können nur Lösungen mit niedrigem Feststoffgehalt hergestellt werden, wenn Cellulose einer der Bestandteile ist, die zur Herstellung der jeweiligen Lösung eingesetzt werden.

Der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen umrissen ist, liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art bereitzustellen, bei dem ein spürbarer Abbau der Cellulose durch das tertiäre Aminoxyd verhindert ist.

Durch die Erfindung wird also ein Verfahren bereitgestellt, bei dem in einem Extruder eine Lösung aus Cellulose in einem tertiären Aminoxyd hergestellt wird, worauf die gebildete Celluloselösung zu einem Faden, Film oder einem anderen Formkörper extrudiert wird, bevor das Lösungsmittel das Molekulargewicht der Cellulose herabgesetzt und damit deren physikalische Eigenschaften spürbar verändert. Wesentlich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist daher, daß die Celluloselösung aus demselben Extruder extrudiert wird, in welchem sie hergestellt wird, um einen Abbau zu verhindern, d. h. Lösen und Ausfällen der Cellulose zeitlich praktisch unmittelbar aufeinanderfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird aus fein zerkleinerten festen Cellulosestückchen, die Aminoxyd enthalten, eine Lösung von Cellulose in Aminoxyd hergestellt, wobei die Cellulosestückchen erwärmt werden können, um das Gemisch in eine Lösung von Cellulose in Aminoxyd überzuführen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine luftfreie Lösung von Cellulose in einem Aminoxyd erhalten, die einen hohen Feststoffgehalt und eine entsprechend hohe Viskosität aufweist. Demgemäß ist ihre Weiterverarbeitung unmöglich, jedenfalls schwierig, wenn die herkömmlichen Methoden zur Herstellung von Filmen oder Feinfolien, Fasern und Garnen aus Cellulose zur Anwendung kommen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Cellulose-Aminoxyd-Lösung extrudiert oder versponnen, also durch gegebenenfalls feinste Düsen gespritzt. Ferner wird durch die Erfindung eine Filmlösung bzw. Spinnflüssigkeit von im wesentlichen gleichförmiger Zusammensetzung bereitgestellt, aus der geformte Cellulose-Erzeugnisse, wie Filme bzw. Feinfolien oder Fasern, erhalten werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird also ein zerkleinertes festes Ausgangsmaterial aus einer Lösung von Cellulose in Aminoxyd in einen Extruder gegeben, worauf es auf eine Temperatur erhitzt wird, bei der das

Aminoxyd die Cellulose unter Bildung einer extrudierbaren Celluloselösung auflöst, wonach die erhaltene Lösung durch eine Spritzform extrudiert wird unter Bildung eines Extrudats von im wesentlichen gleichmäßiger Zusammensetzung. Die Cellulose, die das Aminoxyd-Lösungsmittel absorbiert enthält, kann zerkleinert werden, falls sie nicht bereits in zerkleinerter Form vorliegt, und in die Zylinderbüchse des Extruders gegeben werden, wo sie auf eine Temperatur bis zur Auflösung der Cellulose erwärmt wird. Die erhaltene Filmlösung oder Spinnflüssigkeit wird anschließend extrudiert.

Der Rohstoff zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem ein festes Celluloseprodukt erzeugt wird, das genügend Aminoxyd enthält, um die Cellulose einzig und allein durch Erwärmen des Produktes aufzulösen. Die Cellulosefasern können durch ein Cellulose nicht lösendes Verdünnungsmittel in dem Aminoxyd gequollen sein, so daß Lösungen mit einem höheren Feststoffgehalt als jene nach dem Stand der Technik hergestellt werden können. Das nicht lösende Verdünnungsmittel kann Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und einem organischen, Cellulose nicht lösenden Verdünnungsmittel, das mit Wasser mischbar ist, sein.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Cellulose, die ein Aminoxyd und Wasser enthält und die in eine Filmlösung oder Spinnflüssigkeit übergeführt werden kann, aus der Filme bzw. Fäden geformt werden können, ist in der deutschen Patentanmeldung P 28 30 684.5 vom 12. Juli 1978 (vgl. DE-OS 28 30 684) beschrieben. Wie nach dem Verfahren dieser deutschen Patentanmeldung wird die Cellulose mit einer Lösung aus einem flüssigen Aminoxyd und Wasser mit oder ohne einem mischbaren, flüssigen, organischen, Cellulose nicht lösenden Verdünnungsmittel in solchen Anteilen und unter solchen Temperaturen und einem solchen Druck vermischt, daß sich die Cellulose in dem Aminoxyd nicht merklich auflöst.

Die erhaltene Suspension wird bei einer solchen Temperatur quellen gelassen, bis die Cellulose Aminoxyd in einem Ausmaß absorbiert hat, um die Cellulose bei späterer Erwärmung aufzulösen. Das nicht lösende Verdünnungsmittel oder das Gemisch aus dem nicht lösenden Verdünnungsmittel und dem Aminoxyd läßt die Cellulosefasern anschwellen, wodurch die Absorption des Aminoxydes erleichtert und die Möglichkeit geschaffen wird, ein Produkt herzustellen, das bei Erwärmung in eine Lösung mit einem höheren Feststoffgehalt als nach dem Stand der Technik umgewandelt wird. Das eingesetzte organische, nicht lösende Verdünnungsmittel muß entfernt werden, und der Wassergehalt muß auf höchstens 1 MOL pro Mol Aminoxyd reduziert werden. Nach der besagten Patentanmeldung kann dies erreicht werden, indem das Vermischen unter Vakuum erfolgt, worauf getrocknet wird.

Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn das getrocknete Produkt etwa 10 bis 40 Gew.-% Aminoxyd enthält. Das erhaltene feste Produkt kann zerkleinert werden, beispielsweise durch Mahlen oder Zerhacken, um Stückchen oder Schnitzel zu bilden, welche für die sofortige und spätere Umwandlung in eine Lösung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufbewahrt werden.

Das feste Produkt kann nunmehr in einen Extruder gegeben und zur Auflösung der Cellulose in dem Aminoxyd-Wasser-Gemisch erhitzt werden. Die erhaltene Lösung wird dann extrudiert. Der bevorzugte

Temperaturbereich in der Zylinderbüchse des Extruders zur Auflösung der Cellulose liegt zwischen etwa 90 und 140°C. Der Extruder kann mit irgendeiner geeigneten Schneckengeschwindigkeit betrieben werden. Die erhaltene Filmlösung oder Spinnflüssigkeit wird extrudiert oder versponnen, um einen Film oder ein Garn durch Ausfällen aus dem Lösungsmittel zu bilden. Das Ausfällen kann beispielsweise durch Deaktivierung der Aminoxyd-Lösung durch Zusammenbringen des extrudierten Präzipitats mit einem nicht lösenden Verdünnungsmittel, wie Wasser, erfolgen.

Statt der Zugabe eines festen Ausgangsmaterials aus einer Cellulose-Aminoxyd-Wasser-Lösung zu dem Extruder, wie nach der erwähnten Patentanmeldung, kann ein Brei aus Cellulose, Aminoxyd-Lösungsmittel und einem mischbaren nicht lösenden Verdünnungsmittel direkt in den Extruder eingebracht werden, wo unter Druck und Erwärmung vermischt wird. Das mischbare nicht lösende Verdünnungsmittel kann Wasser sein oder ein Gemisch aus Wasser und einem organischen, Cellulose nicht lösenden Verdünnungsmittel, das mit dem Aminoxyd und Wasser mischbar ist. Nachdem die Cellulose in dem System aus Aminoxyd und nicht lösendem Verdünnungsmittel gequollen ist, wird das organische nicht lösende Verdünnungsmittel und ein Teil des Wassers über einen Belüftungsstutzen am Extruder unter Vakuum, entfernt, bis nur noch die Wassermenge vorhanden ist, die notwendig ist, um die Cellulose in dem Aminoxyd zu lösen, wenn auf das Gemisch ein Druck sowie eine erhöhte Temperatur einwirken. Der Extruder braucht nicht belüftet zu werden, wenn die erforderlichen Anteile an Cellulose und dem Gemisch aus Aminoxyd und Wasser direkt in den Extruder eingebracht werden.

Jedes geeignete tertiäre Aminoxyd, das gegenüber Wasser und der organischen Flüssigkeit, die kein Lösungsmittel für Cellulose ist, stabil ist, kann eingesetzt werden, beispielsweise jene, die in den eingangs erwähnten Patentschriften beschrieben sind. Allerdings stellen die monocyclischen N-Methylamin-N-Oxydverbindungen, wie N-Methyl-Morpholin-pyrrolidon-Oxyd, Dimethylcyclohexylamin-Oxyd, die bevorzugten tertiären Aminoxyde dar.

Es kann jedes geeignete organische Cellulose nicht lösende Verdünnungsmittel, das mit Wasser mischbar ist und mit dem Aminoxyd nicht reagiert, verwendet werden, beispielsweise ein Alkohol, wie Methylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol oder Butanol, ferner Toluol, Xylol, Dimethylsulfoxyd oder Dimethylformamid.

Der versponnene Faden kann mit Luft abgekühlt werden, worauf seine Oberfläche mit Wasser benetzt wird, um seine Neigung, an benachbarten Fäden anzukleben, zu vermindern, wonach er über eine Lieferwalze einer Spann-Aufwickelmaschine zugeführt wird. Das Produkt kann auf der Spule gewaschen und an der Oberfläche getrocknet werden oder es kann zu Stapelfaserlänge geschnitten und gereinigt werden, um das gesamte Aminoxyd zu entfernen.

Das Aminoxyd, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, kann durch Oxydation eines Amins erhalten werden, wie in der US-PS 33 33 000 und in der US-PS 34 47 939 beschrieben, oder nach einem anderen geeigneten Verfahren. Der Einfachheit halber wird im vorliegenden Zusammenhang von »Aminoxyd« gesprochen, es ist jedoch anzumerken, daß es sich bei dem Aminoxyd immer um ein tertiäres Aminoxyd handelt.

Nachstehend ist die Erfindung anhand der Zeichnung sowie anhand von Beispielen näher erläutert. In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 schematisch die Ansicht einer für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Vorrichtung;

Fig. 2 schematisch die Ansicht eines Extruders, der zur Anwendung kommt, wenn das zugegebene Material in Form eines Breies vorliegt und das flüchtige, nicht lösende Verdünnungsmittel aus dem Cellulose-Aminoxyd-Wasser-Gemisch vor dem Verspinnen oder Extrudieren entfernt wird.

In den Anteilen beziehen sich alle Anteile und Prozentangaben auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Etwa 1070 g N-Methylmorpholin-Oxyd, das etwa 25,27% Wasser enthält, werden mit etwa 200 ml Isopropylalkohol vermischt und auf 80°C erhitzt. Etwa 200 g zerkleinerte Pulpe oder Holzschliff werden zu dem so erhaltenen Gemisch hinzugegeben und die erhaltene Suspension wird stehengelassen, bis die Pulpe quillt. Etwa 400 ml Isopropylalkohol und ein Teil des Wassers unter Vakuum (0,91 Bar) bei 60°C entfernt. Der Wassergehalt des Cellulose-Aminoxyds-Produktes beträgt 6%.

Das erhaltene Cellulose-Schnitzelprodukt, das Aminoxyd und Wasser enthält, wird in die Aufgabevorrichtung 10 des Extruders 11 nach Fig. 1 gegeben. Die Drehzahl der einzigen Schnecke beträgt 20 Umdrehungen pro Minute, der Druck in der Zylinderbüchse des Extruders etwa 140 bis 210 kg/cm². Die Temperatur in dem Extruder beträgt am Ende der Aufgabevorrichtung 10 etwa 80°C und steigt über Zonen mit 90°C und 100°C auf 120°C in der Homogenisierungszone 12 nahe dem Ende der Zylinderbüchse an. Die erforderliche Wärme kann auf herkömmliche Weise zugeführt werden, beispielsweise durch elektrische Heizdrähte, die die Zylinderbüchse des Extruders umgeben oder einen Mantel mit umlaufendem Heißwasser. Die Cellulose löst sich in dem Aminoxyd und Wasser auf, um eine Lösung zu bilden, die durch ein Spritzwerkzeug 13 oder eine Spindüse extrudiert wird.

Beispiel 2

Cellulose-Schnitzel, die nach Beispiel 1 hergestellt sind, werden in die Aufgabevorrichtung 10 des Extruders 11 gegeben und mit einer Drehgeschwindigkeit der Schnecke von etwa 20 Umdrehungen pro Minute extrudiert. Die Temperatur in der Zylinderbüchse der Aufgabevorrichtung 10 beträgt etwa 100°C und wird auf 110°C erhöht, welche Temperatur in der restlichen Zylinderbüchse aufrechterhalten wird. Die Cellulose löst sich in dem Aminoxyd-Wasser-Gemisch in dem Extruder auf, und die so erhaltene Spinnflüssigkeit wird durch ein Spritzwerkzeug extrudiert.

Beispiel 3

Anstelle der Zugabe von Schnitzel zu dem Extruder, wie im Beispiel 1, wird ein Brei, der die gleichen Mengen an dem gleichen Aminoxyd, Wasser und Isopropylalkohol und nicht lösendem Verdünnungsmittel enthält, wie nach dem Beispiel 1 in einen dem in Fig. 1 dargestellten Extruder ähnlichen Extruder gegeben, der jedoch mit geeigneten Zufuhrleitungen, mit dem Flügel eines Rührwerks sowie einem Entlüftungsstutzen versehen ist. Gemäß Fig. 2 ist der Extruder nach Fig. 1 so abgeändert, daß eine Einlaßleitung 14 für die Aufgabevorrichtung 10 vorgesehen ist, mit der die Aufgabevorrichtung 10 mit Flüssigkeit oder einem Brei versorgt wird. Ferner ist ein Rührwerkflügel vorgesehen, durch den das hinzugegebene Material vermischt bzw. der Brei aufrechterhalten wird. Die Extruder-Zylinderbüchse 12 wird auf etwa 100°C erwärmt und das Mischen in dem Extruder fortgesetzt, bis die Cellulose durch das Aminoxyd-Wasser-Isopropylalkohol-System angeschwollen ist. Wenn der Isopropylalkohol und das überschüssige Wasser entfernt werden, löst sich die Cellulose in dem Aminoxyd und dem Wasser vollständig durch die Anwendung von Hitze, Druck und Scherkräften in dem Extruder auf. Um den Isopropylalkohol und das überschüssige Wasser aus der herzustellenden Lösung zu entfernen, wird an den Entlüftungsstutzen 15 Vakuum angelegt. Die erhaltene Spinnflüssigkeit wird durch das Spritzwerkzeug oder die Spindüse 13 extrudiert.